

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026919

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl. C08L 79/08
C08K 5/00
C08K 5/17
G03F 7/038
G03F 7/039

(21)Application number : 2001-220798

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 23.07.2001

(72)Inventor : KOMATSU HIROSHI

(54) ALKALINE DEVELOPMENT TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline development type photosensitive resin composition that enables the formation of a pattern with good resolution upon development with an aqueous alkaline solution without adding a dissolution inhibitor and a method for forming a pattern using the alkaline development type photosensitive resin composition.

SOLUTION: The alkaline development type photosensitive resin composition comprises an aqueous alkaline solution-soluble polyimide precursor having an acidic functional group in its molecular chain, a compound having a basic functional group and a protected acidic functional group and a photosensitive agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-26919
(P2003-26919A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003. 1. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
		5/17	
G 0 3 F 7/038	5 0 4	G 0 3 F 7/038	5 0 4
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-220798(P2001-220798)

(22) 出願日 平成13年7月23日 (2001. 7. 23)

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式
会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 小松 博

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュボンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AB15 AB16 BE07
CA48 CB25 CB42 CC20 FA17
4J002 CM041 EB107 EN116 EU187
EV217 EV247 EV297 FD207
GP03

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型感光性樹脂組成物及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 溶解阻害剤を添加することなく、アルカリ水溶液現像によって解像度の良好なパターンを形成することを可能にするアルカリ現像型感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

【解決手段】 分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体、塩基性官能基及び保護された酸官能基を有する化合物、並びに感光剤を含むアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体、塩基性官能基及び保護された酸官能基を有する化合物、並びに感光剤を含むアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】保護された酸官能基の保護基が酸性雰囲気下で脱保護可能であり、感光剤が酸発生剤である請求項 1 記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】塩基性官能基が三級アミン基である請求項 1 記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれかに記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物を用いた塗膜上に所望のパターンを描いたマスクを介して活性光線を照射した後、アルカリ現像液を用いて現像し、未照射部を除去するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α 線遮蔽膜、バッファコート膜等の半導体素子の表面保護膜や、多層配線基板の層間絶縁膜等に好適なアルカリ現像型感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体工業にあつては、従来より無機材料を用いて行われていた層間絶縁材料として、ポリイミド樹脂等のような耐熱性に優れた有機物が、その特性を活かして使用されるようになってきている。中でも、半導体集積回路やプリント基板上の回路パターン形成工程においては、基材表面へのレジスト材の造膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐に亘る工程を経てパターン形成が行われることから、露光、現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料としてそのまま残して用いることができる耐熱感光材料の開発が望まれている。

【0003】初期開発段階では、これらの材料として、例えば、感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等をベースポリマとした耐熱感光材料が提案されており、特に感光性ポリイミドは、その耐熱性が優れていることや不純物の排除が容易であること等の点から特に注目されている。また、このような感光性ポリイミドとしては、ポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系（特公昭 49-17374 号公報）が最初に提案されたが、この材料は、実用的な光感度を有するとともに膜形成能が高い等の長所を有する反面、保存安定性に欠け、ポリイミド中にクロムイオンが残存すること等の欠点があり、実用には至らなかった。

【0004】次に開発されたものとしては、ポリイミド前駆体に感光基を有する化合物を付加もしくは混合して得られる有機溶剤現像型（特開昭 54-109828 号公報）、及びアルカリ水溶液現像型の感光性ポリイミド

が挙げられる。前者のポリイミド前駆体に感光基を有する化合物は、光架橋反応によりコントラストを作り出すもので、基本的に有機溶剤現像に対応した材料設計がなされている。このため、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液等のアルカリ水溶液を用いた現像時に良好なパターンを形成することができず、廃液処理等の環境問題に対応するのが困難である。そこで最近、後者のアルカリ現像型の感光性ポリイミドに注目が集まっている。アルカリ現像型の感光性ポリイミドは、基本的に材料として水溶性基を含有する。ポジ型のものとして良く知られているものは、例えば NQD（ α -ナフトキノンジアド）等の水溶性基に対して働く機能を有する溶解阻害剤をフェノール基含有ポリイミドもしくはポリベンゾオキサゾールに対して添加し、露光部と未露光部の溶解差をつける方法などが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、NQD を適用可能な化合物種は限られているため、ポリイミドの種類に応じた適用が困難であった。さらに、カルボン酸部位に対する溶解阻害効果がないため、ポリアミド酸などの通常のポリイミド前駆体への利用が不可能であること等の問題があった。本発明は、アルカリ現像型感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供するものであり、溶解阻害剤を添加したアルカリ現像型の感光性樹脂とは異なり、保護された酸官能基を含む化合物を用いることにより、上記問題点を解決するものである。

【0006】

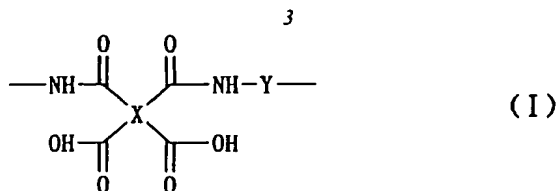
【課題を解決するための手段】本発明は、分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体、塩基性官能基及び保護された酸官能基を有する化合物、並びに感光剤を含むアルカリ現像型感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記のアルカリ現像型感光性樹脂組成物を用いた塗膜上に所望のパターンを描いたマスクを介して活性光線を照射した後、アルカリ現像液を用いて現像し、未照射部を除去するパターン形成方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における感光性ポリイミド前駆体は、アルカリ水溶液可溶基である酸官能基を有し、また光により二量化又は重合する感光基を有し、その感光基の二量化又は重合により、露光部分がアルカリ現像液により溶解しないか、溶解しにくくなる、いわゆるネガ型の感光性組成物である。

【0008】分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体としては、例えば、テトラカルボン酸又はその誘導体と、ジアミンとがアミド結合を形成して得られる一般式（I）に示す繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【化 1】



(式中、Xは四価の有機基を示し、Yは二価の有機基を示す)

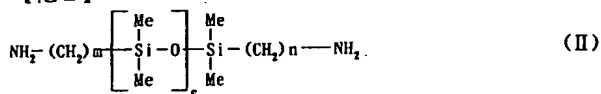
一般式(I)において、Yがシロキサン結合を含むものであればより高い基盤接着性を付与することができるためより好ましい。その場合には、その二官能性アミン含有比率が感光性ポリイミド前駆体を形成する全含有二官能性アミンのうち2.0mol%以下である方が、相溶性の点から良い。X及びYとしては、1つの芳香環、2～10の芳香環が単結合、エーテル基、チオエーテル基、アルキレン基、フッ素化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、スルホキシル基等を介して結合したものが挙げられる。またこれらは、その芳香環上に炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0009】前記テトラカルボン酸の二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物等が挙げられる。

【0010】前記ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4' (または3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-) -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' (または3, 4'-、3, 3'-、2,

4'-) -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' (または3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-) -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' (または3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-) -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、3, 3'-ベンゾフェノンジアミン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-メチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3-メチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミン；2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 7-ジアミノベンゾフラン、2, 7-ジアミノカルバゾール、3, 7-ジアミノフェノチアジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-s-トリアジン等の複素環式ジアミン；トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、一般式(II)に示すジアミノポリシロキサン

【化2】



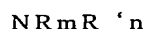
(m、nは各々独立に1～10の整数であり、sは1～10の整数である)等の脂肪族ジアミン；から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。また必要に応じて、官能基としてフェノール性水酸基、カルボン酸基を含むものを使用することができる。

【0011】上記のテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物はそれぞれ単独または2種以上を組み合わせ使用される。

【0012】上記ポリイミド前駆体はその重量平均分子量が5,000～80,000の範囲にあることが好ましい。

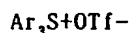
【0013】塩基性官能基及び保護された酸官能基を有

する化合物は、一般式 (I I I)



($m+n=3$ であり、R、R' はそれぞれ窒素原子上の置換基を示し、少なくともどちらかは保護基により保護されたカルボン酸及び/又はフェノール水酸基を有するものである。) に示すものから選ばれた少なくとも 1 種を用いることができる。R で示される置換基としては、水素基や、メチル、エチル、ブチル基等の脂肪族置換基、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル基等のエーテル置換基、ジメチルエステル、ジエチルエステル基等のエステル置換基の他、アミド基、チオエーテル基、芳香族基を含むものを用いることができる。R' で示される置換基としては、保護基により保護されたカルボン酸及び/又はフェノール水酸基を有するものであり、末端もしくは側鎖に保護基により保護されたカルボン酸及び/又はフェノール水酸基を有するものであれば、上述したメチル、エチル、ブチル基などの脂肪族置換基、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル基などのエーテル置換基、ジメチルエステル、ジエチルエステル基等のエステル置換基の他、アミド基、チオエーテル基、芳香族基を含むものを用いることができる。

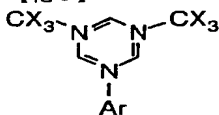
【0014】出発原料として入手容易なものとしては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ノルバリン、イソロイシン、ロイシン、アミノブチル酸、ジイミノ二酢酸、サルコシン、N、N-ジメチルグリシン、2-(メチルアミノ)イソブチル酸、プロリン、ピペコリン酸、ニペコチン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシン、アミノアジピン酸、メチオニン、エチオニン、4-(メチルアミノ)安息香酸、フェニルグリシン、ヒドロキシフェニルグリシン、フェニルアラニン、メチルジイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)ジイミノ二酢酸、3-ジメチルアミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、4-ヒドロキシピリジン、イソニコチン酸、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジエチルアミノ安息香酸、ヒドロキシピコリン酸、ピリジンニカルボン酸等があり、これらの酸官能基部を、例えば、メチルチオメンチルエステル基、*t*-ブチルエステル基、テトラヒドロピラニル基、*p*-メトキシベンジルエステル基、4-スルホベンジルエステル基、トリ*



(Ar は芳香族置換基を、Tf は $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ を示す)

一般式 (V) に示すハロゲン化合物；

【化 5】



(V)

【化 3】

(I I I)

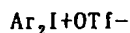
*メチルシリルエステル基、トリエチルシリルエステル基、*t*-ブチルジメチルシリルエステル基、メトキシエトキシメチルエーテル基、シクロヘキシルエーテル基、*t*-ブチルエーテル基、ベンジルエーテル基、4-メトキシベンジルエーテル基、トリメチルシリルエーテル基、トリエチルシリルエーテル基、*t*-ブチルジメチルシリルエーテル基等で保護したものなどが挙げられる。またその際、塩基性官能基が三級アミン基であるほうがより好ましい。出発原料として入手容易なものとしては、例えば、メチルジイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)ジイミノ二酢酸、3-ジメチルアミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、4-ヒドロキシピリジン、イソニコチン酸、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジエチルアミノ安息香酸、ヒドロキシピコリン酸、ピリジンニカルボン酸などがよく、これらの酸官能基部をメチルチオメンチルエステル基、*t*-ブチルエステル基、テトラヒドロピラニル基、*p*-メトキシベンジルエステル基、4-スルホベンジルエステル基、トリメチルシリルエステル基、トリエチルシリルエステル基、*t*-ブチルジメチルシリルエステル基、メトキシエトキシメチルエーテル基、シクロヘキシルエーテル基、*t*-ブチルエーテル基、ベンジルエーテル基、4-メトキシベンジルエーテル基、トリメチルシリルエーテル基、トリエチルシリルエーテル基、*t*-ブチルジメチルシリルエーテル基などで保護したものが挙げられる。

【0015】塩基性官能基及び保護された酸官能基を有する化合物の使用量は、分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体の量に対して、20~300重量%とすることが好ましい。この使用量が、20重量%未満であると、現像時に未露光部が溶出するため現像後の膜が残らなくなる傾向があり、300重量%を超えた場合は膜形成時に膜が白化することがある。

【0016】感光剤としては、光反応により酸を発生する酸発生剤が好ましい。例えば、一般式 (I V) に示すオニウム塩化合物；

【化 4】

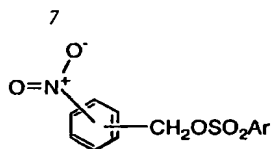
(IV)



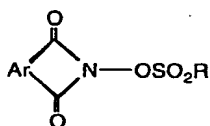
(Ar は芳香族置換基を、X は Cl, Br, F 等のハロゲン基を示す)

一般式 (V I) に示すスルホン酸エステル化合物；

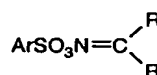
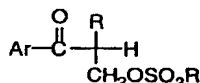
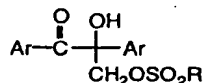
【化 6】



(5)



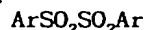
(VD)



(Arは芳香族置換基を、Rはその他の各種脂肪族置換基を示す)

一般式(VII)に示すスルホニル化合物；

【化7】



(VII)

(Arは芳香族置換基を示す)等から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。また、これらの中で、本発明の組成物と組み合わせるものとしては、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホニル化合物から選択される組み合わせが光反応の点から好適である。これらの感光剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ

【0017】感光剤の使用量は、分子鎖に酸官能基を有するアルカリ水溶液可溶性ポリイミド前駆体に対して、通常1種類につき0.01~15重量%、組み合わせる場合は合計で0.1~40重量%とするのが好ましい。

【0018】アルカリ現像型感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物に用いることが知られている他の添加物、例えば重合禁止剤又は重合抑制剤、可塑剤、接着促進剤等の添加物を含むことができる。

【0019】アルカリ現像型感光性樹脂組成物を溶解させるのに用いる有機溶媒としては、生成するポリイミドを完全に溶解することが可能な極性溶媒が一般に好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド及びγ-ブチロラクトン等が挙げられる。その他、上記の極性溶媒以外に、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シユウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせ

【0020】アルカリ現像型感光性樹脂組成物は、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエーハ、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、溶剤を適度に加熱乾燥することにより粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射する。照射する活性光線又は化学線としては、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、i線ステッパ、g線ステッパ、その他の紫外線、可視光源や、X線、電子線を用いることができる。照射後、未照射部を現像液で溶解除去することにより所望のネガパターンを得る。現像液としては、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液やトリエタノールアミン水溶液等の塩基性溶液等が用いられる。現像後は必要に応じて水又は貧溶媒でリンスが行われる。これにより得られたパターンを加熱することにより、感光剤と溶媒を完全に除去した安定な高耐熱性ポリイミドパターンを得る。この時の加熱温度は、150~500℃とすることが好ましく、200~400℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、150℃未満であると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、500℃を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。また、この時の加熱時間は、0.05~10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満であると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、10時間を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。このように本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、半導体用表面保護膜、多層配線板の層間絶縁膜等に使用することができる。本発明の感光性樹脂組成物を用いた表面保護膜は、SiNや封止剤等との接着性に優れるため、本発明の感光性樹脂組成物から得られた表面保護膜を用いた半導体素子は、極めて信頼性に優れるものとなる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【合成例1】乾燥窒素下、氷溶下で100mlの乾燥塩化メチレン中の7.4g(0.05mol)のメチルイミノニ酢酸に、25.2g(0.3mol)のジヒドロピラン、1.9g(0.1mol)のp-トルエンスルホン酸・1水和物を加え、1時間攪拌し、その後室温下で1時間攪拌した。得られた反応溶液をジエチルエーテル/重炭酸ナ

トリウム水溶液に注ぎ中和した後、有機層を飽和食塩水にて洗浄、さらにイオン交換水で洗浄した。得られた溶液に硫酸マグネシウムを加え、ろ過した溶液を減圧乾燥し 15.8 g (0.05 mol) のメチルイミノ二酢酸二テトラヒドロピラン保護体を得た。続いて乾燥窒素下に 80 ml の乾燥 N-メチルピロリドン中の 10.9 g (0.05 mol) のピロメリット酸二無水物の攪拌溶液に 4.3 g (0.04 mol) のメタフェニレンジアミンを添加し、室温で一晩攪拌した。その後得られたポリイミド前駆体溶液に対し、先ほど得られた 15.8 g (0.05 mol) のメチルイミノ二酢酸二テトラヒドロピラン保護体、および 3.0 g (0.005 mol) の 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウムを加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。

【0022】[合成例 2] 乾燥窒素下に 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドン中の 14.7 g (0.05 mol) の 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の攪拌溶液に 8.01 g (0.04 mol) の 4,4'-オキシジアニリンを添加し、室温で一晩攪拌した。その後得られたポリイミド前駆体溶液に対し、合成例 1 で得られた 15.8 g (0.05 mol) のメチルイミノ二酢酸二テトラヒドロピラン保護体、および 3.0 g (0.005 mol) の 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウムを加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。

【0023】[合成例 3] 乾燥窒素下、氷浴下で 100 ml の乾燥塩化メチレン中の 9.6 g (0.05 mol) のニトリロ三酢酸に、42 g (0.5 mol) のジヒドロピラン、19 g (0.1 mol) の p-トルエンスルホン酸・1 水和物を加え、1 時間攪拌し、その後室温下で一時間攪拌した。得られた反応溶液をジエチルエーテル/重炭酸ナトリウム水溶液に注ぎ中和した後、有機層を飽和食塩水にて洗浄、さらにイオン交換水で洗浄した。得られた溶液に硫酸マグネシウムを加え、ろ過した溶液を減圧乾燥し 22.2 g (0.05 mol) のニトリロ三酢酸三テトラヒドロピラン保護体を得た。続いて乾燥窒素下に 80 ml の乾燥 N-メチルピロリドン中の 10.9 g (0.05 mol) のピロメリット酸二無水物の攪拌溶液に 8.01 g (0.04 mol) の 4,4'-オキシジアニリンを添加し、室温で一晩攪拌した。その後得られたポリイミド前駆体溶液に対し、先ほど得られた 22.2 g (0.05 mol) のニトリロ三酢酸三テトラヒドロピラン保護体、および 3.0 g (0.005 mol) の 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウムを加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。

【0024】[合成例 4] 乾燥窒素下に 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドン中の 14.7 (0.05 mol)

の 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の攪拌溶液に 8.5 g (0.04 mol) の 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルを添加し、室温で一晩攪拌した。その後得られたポリイミド前駆体溶液に対し、合成例 3 で得られた 22.2 g (0.05 mol) のニトリロ三酢酸三テトラヒドロピラン保護体、および 3.0 g (0.005 mol) の 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウムを加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。

【0025】実施例 1

合成例 1 で得られた感光性樹脂組成物溶液を 5 インチシリコンウエハ上にスピンコートした後に乾燥して、5.0 ± 1.0 μm の塗膜を形成した後、フォトマスクを介して 500 mJ/cm² の露光量にて露光した。これを 1 時間遮光箱内にて放置した後、さらにホットプレートにて 120℃、60 秒間加熱した後、2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて露光部分が除去されるのに要する現像時間の 1.1 倍の時間にてパドル現像し、水でリンスしたところ、その最小ビアホール径は 20 μm に達し、形状も非常に良好なレリーフパターンが得られた。

【0026】実施例 2

合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物溶液を用い、それ以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、その最小ビアホール径は 20 μm に達し、良好なレリーフパターンが得られた。

【0027】実施例 3

合成例 3 で得られた感光性樹脂組成物溶液を用い、それ以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、その最小ビアホール径は 20 μm に達し、良好なレリーフパターンが得られた。

【0028】実施例 4

合成例 4 で得られた感光性樹脂組成物溶液を用い、それ以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、その最小ビアホール径は 20 μm に達し、良好なレリーフパターンが得られた。

【0029】比較例 1

合成例 1 で得られた感光性ポリイミド前駆体樹脂に対し、メチルイミノ二酢酸二テトラヒドロピラン保護体を加えずに、それ以外は、全く同様の配合で、実施例 1 と全く同様に処理したところ、未露光部、露光部において溶解速度差がほとんど生じず、実施例の様な良好なパターンは形成されなかった。

【0030】比較例 2

合成例 2 で得られた感光性ポリイミド前駆体樹脂に対し、メチルイミノ二酢酸二テトラヒドロピラン保護体を加えずに、それ以外は、全く同様の配合で、実施例 1 と全く同様に処理したところ、未露光部、露光部において溶解速度差がほとんど生じず、実施例の様な良好なパタ

11

ーンは形成されなかった。

【0031】比較例3

合成例3で得られた感光性ポリイミド前駆体樹脂に対し、ニトリロ三酢酸三テトラヒドロピラン保護体を加えずに、それ以外は、全く同様の配合で、実施例1と全く同様に処理したところ、未露光部、露光部において溶解速度差がほとんど生じず、実施例の様な良好なパターンは形成されなかった。

【0032】比較例4

合成例4で得られた感光性ポリイミド前駆体樹脂に対

12

し、ニトリロ三酢酸三テトラヒドロピラン保護体を加えずに、それ以外は、全く同様の配合で、実施例1と全く同様に処理したところ、未露光部、露光部において溶解速度差がほとんど生じず、実施例の様な良好なパターンは形成されなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、溶解阻害剤を添加することなくアルカリ水溶液によって現像することが可能で、高い露光感度を有し、また解像度の良好なパターンを形成することができる。

10